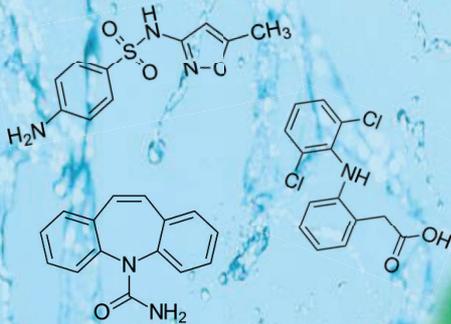


## Niedersächsisches Gewässerforum am 21.10.2019 in Hannover

### Vorkommen ausgewählter Spurenstoffe in Niedersachsen

Dr. Mario Schaffer



NLWKN  
Hannover-Hildesheim

## Agenda

- Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt
- Landesweites Schadstoffmonitoring nach Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)
- Aktuelle Sonderuntersuchungen zum Vorkommen ausgewählter Spurenstoffe

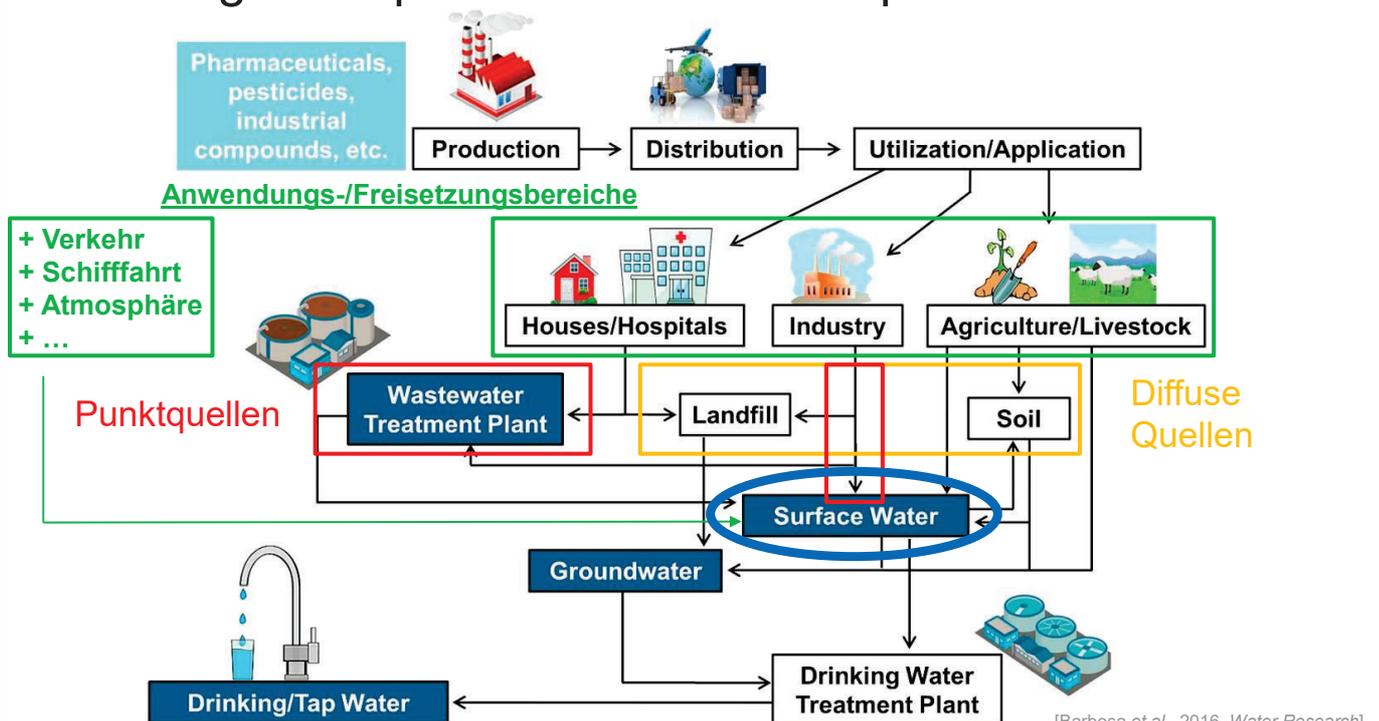
## Was sind Spurenstoffe?

- Viele unterschiedliche Definitionen des Begriffs „Spurenstoff“
  - Alle gelösten (unerwünschten, meist organischen) Xenobiotika
    - „anthropogene“ Stoffe mit Konzentration  $\leq \mu\text{g/L}$ -Bereich (ppb,  $10^{-9}$  kg/L)
    - Schwermetalle meist nicht von Definition erfasst
    - Synonyme: Spurenschadstoffe, Spurenrückstände, Mikroschadstoffe, Mikroverunreinigungen
  - Die meisten Schadstoffe sind Spurenstoffe!
- Prominente Stoffgruppen:
  - Aus Anwendung: z.B. Arzneimittel, Biozide, Pflanzenschutzmittel, Haushaltschemikalien, Wasch- und Reinigungsmittel, Industriechemikalien, künstliche Süßstoffe, Löschmittel...
  - Als Nebenprodukte: z.B. Verbrennungsnebenprodukte, Verunreinigungen, Intermediate, Metaboliten...



[umweltbundesamt.de]

## Eintrag von Spurenstoffen in die aquatische Umwelt



[Barbosa et al., 2016, Water Research]

## Relevanzkriterien aus Gewässersicht

- Eintragungswahrscheinlichkeit
  - Produktions- und Verbrauchsmengen
  - Anwendungsart/-bereich
- Stoffeigenschaften/Molekülstruktur
  - Abbaubarkeit (Persistenz)
    - Transformation in Umwelt/Kläranlagen
    - Metabolismus im Organismus
  - Wasserlöslichkeit (Polarität)
    - Mobilität, Bioakkumulationspotential, Sorption
  - Molekülgröße, Flüchtigkeit, ...
- Wirkung auf Gewässerbiozönose
  - Akute und chronische (Öko)toxizität



CAS Registry:  
>156 Mio. chemische  
Substanzen (10/2019)



[umweltbundesamt.de]

## Landesweites Schadstoffmonitoring nach Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

## Ziele des Schadstoffmonitorings

- Gewässerüberwachung
  - Datenerhebung/Erfassung von Belastungen (Immissionen)
  - Beurteilung des Gewässerzustands (Bewertung) und seiner räumlichen und zeitlichen Veränderungen (Trendbetrachtungen)
- Risikobewertung
  - (frühzeitige) Erkennung von Umweltrisiken (Prävention)
  - Folgenabschätzung (Vorhersage)
- Maßnahmenplanung/-überprüfung
  - Priorisierung von Belastungen und Gewässerabschnitten
  - Beurteilung und Erfolgskontrolle konkreter Maßnahmen
  - Überprüfung Verschlechterungsverbot bzw. Verbesserungsgebot

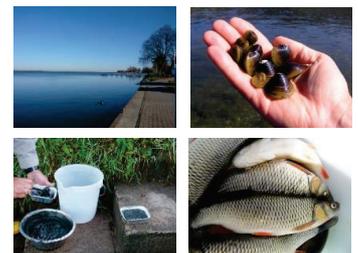


## Schadstoffmonitoring im Kontext der WRRL

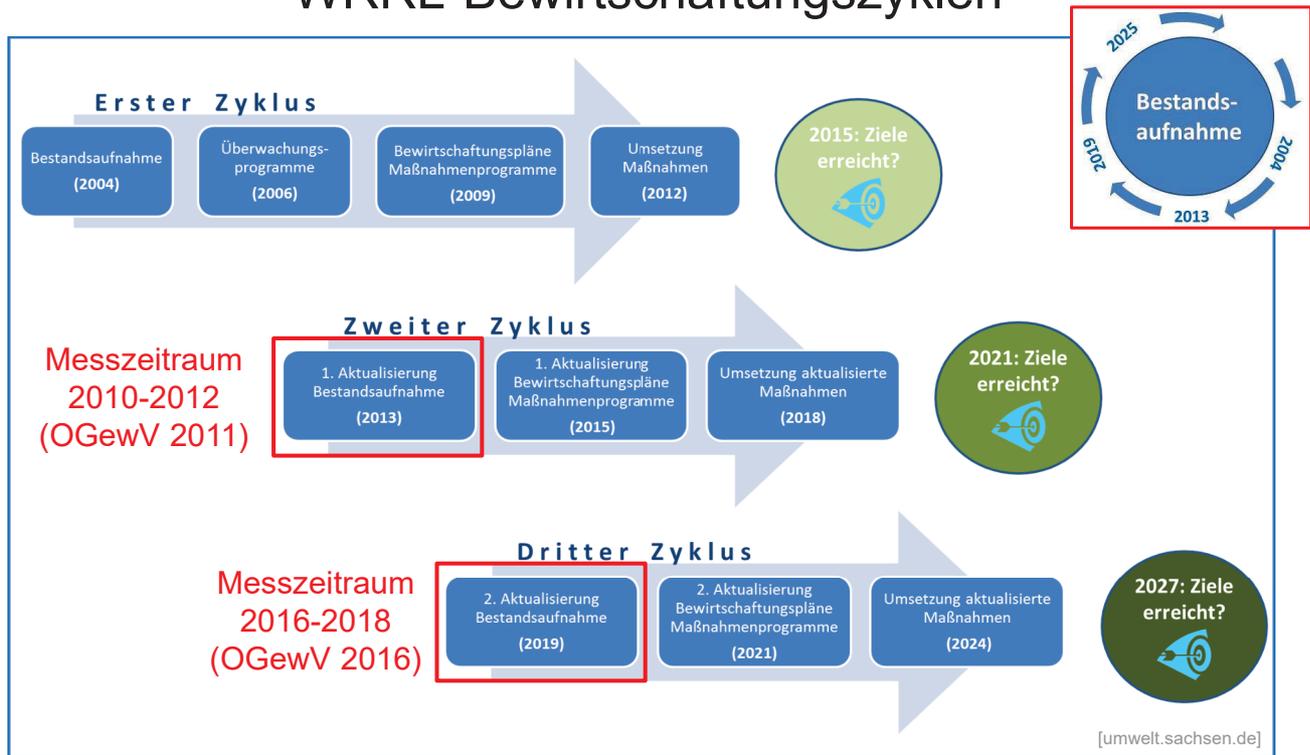
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) 2000/60/EG</li> <li>• Richtlinie über Umweltqualitätsnormen (UQN-RL) 2008/105/EG</li> <li>• Aktualisierung der UQN-RL 2013/39/EU</li> </ul>
---	--

	<p>Wasserhaushaltsgesetz</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• WHG 2001</li> <li>• WHG 2009</li> </ul>	<p>Oberflächengewässerverordnung</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• OGewV2011</li> <li>• <b>OGewV2016</b></li> </ul>
---	---	--

	<p><b>Regelmäßiges Schadstoffmonitoring der Oberflächengewässer zur Beurteilung des chemischen bzw. ökologischen Gewässerzustands</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Überprüfung der Einhaltung von Umweltqualitätsnormen (UQN)</li> <li>• Überwachung von Trends</li> <li>• Beprobte Matrices: Wasser, Sediment und Biota</li> </ul>
---	---



## WRRL-Bewirtschaftungszyklen



## WRRL-Schadstoffmonitoring

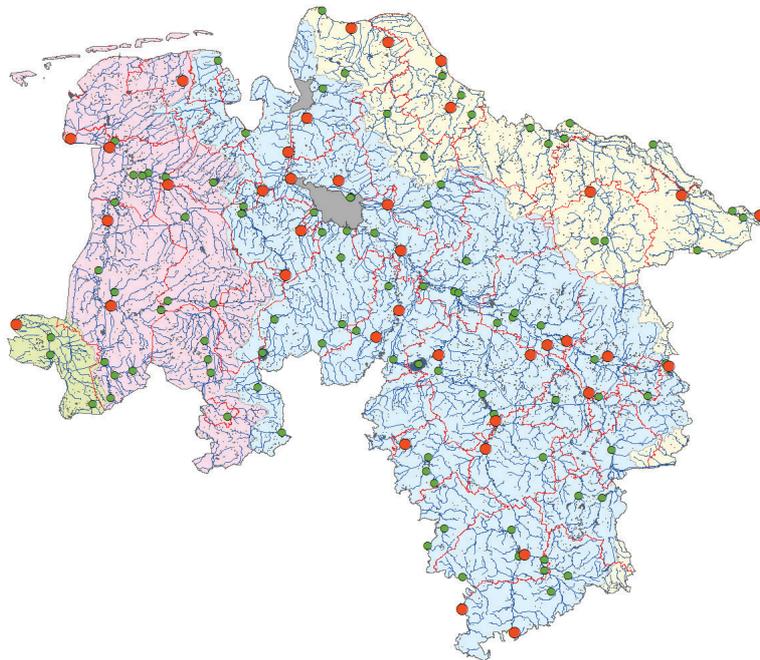
- Landesweite Untersuchungen der Oberflächengewässer auf prioritäre und flussgebietspezifische Schadstoffe
  - Zustands-/Trendüberwachung parallel zu Bewirtschaftungszyklen
    - 2010-2012: 2. Zyklus (1. Aktualisierung für 2. Bewirtschaftungszeitraum)
    - 2016-2018: 3. Zyklus (2. Aktualisierung für 3. Bewirtschaftungszeitraum)



- Aktuelle: OGewV 2016 (Anlagen 8 und 6): 113 Parameter

- Wasser: eher wasserlösliche (polarere) Stoffe ▶ ≈150 Einzelstoffe
- Sediment/Schwebstoff: stark adsorbierende Stoffe, ▶ >100 Einzelstoffe
- Biota: fettlösliche, bioakkumulierende Stoffe ▶ 11 Stoff(gruppen)

# WRRL-Überwachungsmessnetz



## Wasser

- 141 Messstellen
- Min. einmal in 6 Jahren
- 12x bzw. 4x pro Jahr

## Sediment

- 39 Überblicksmessstellen
- Jährlich
- 1x pro Jahr

## Biota

- 39 Überblicksmessstellen
- Min. einmal in 6 Jahren
- 1x pro Jahr
- (5 Messstellen alle 2 Jahre)

# Prioritäre Schadstoffe (EU)

– OGewV 2016, Anlage 8

Alachlor	Diuron	Kohlenwasserstoffe (PAK) <sup>+,*</sup>	Cypermethrin
Anthracen <sup>+</sup>	Endosulfan	Simazin	Dichlorvos
Atrazin	Fluoranthen <sup>+,*</sup>	Tetrachlorethylen	Hexabromcyclododecan (HBCDD) <sup>+,*</sup>
Benzol	Hexachlorbenzol <sup>+,*</sup>	Trichlorethylen	Heptachlor und Heptachlorepoxid <sup>+,*</sup>
Bromierte Diphenylether (PBDE) <sup>+,*</sup>	Hexachlorbutadien <sup>+,*</sup>	Tributylzinn <sup>+</sup>	Terbutryn
Cadmium <sup>+</sup>	Hexachlorcyclohexan	Trichlorbenzol	(Nitrat)
Tetrachlorkohlenstoff	Isoproturon	Trichlormethan	
C10-13 Chloralkane <sup>+</sup>	Blei <sup>+</sup>	Trifluralin	
Chlorfenvinphos	Quecksilber <sup>+,*</sup>	Dicofol <sup>+,*</sup>	
Chlorpyrifos	Naphthalin	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) <sup>+,*</sup>	
Cyclodien-Pestizide	Nickel	Quinoxifen <sup>+</sup>	
DDT	Nonylphenol	Dioxin(ähnliche) Verbindungen <sup>+,*</sup>	
1,2-Dichlorethan	Octylphenol	Aclinofen	
Dichlormethan	Pentachlorbenzol <sup>+</sup>	Bifenox	
Bis(2-ethyl-hexyl)phthalat (DEHP) <sup>+</sup>	Pentachlorphenol	Cybutryn	

<sup>+</sup> zus. in Sediment (Trendüberwachung)  
<sup>\*</sup> zus. Biota-UQN

Elemente/Schwermetalle	Pestizide	Industriechemikalien	andere Stoffe
------------------------	-----------	----------------------	---------------

## Flussgebietsspezifische Schadstoffe (D)

– OGewV 2016, Anlage 6

1-Chlor-2-Nitrobenzol	Chrom*	Imidacloprid	Parathion-methyl	Silber
1-Chlor-4-Nitrobenzol	Cyanid	Kupfer*	PCB 28(*)	Sulcotrion
2,4-D	Diazinon	Linuron	PCB 52(*)	Terbutylazin
Ametryn	Dichlorprop	Malathion	PCB 101(*)	Thallium
Anilin	Diflufenican	MCPA	PCB 138(*)	Triclosan
Arsen*	Dimethoat	Mecoprop (MCP)	PCB 153(*)	Triphenylzinn(*)
Azinphos-ethyl	Dimoxystrobin	Metazachlor	PCB 180(*)	Zink*
Azinphos-methyl	Epoxiconazol	Methabenzthiazuron	Phenanthren	
Bentazon	Etriphos	Metolachlor	Phoxim	
Bromacil	Fenitrothion	Metribuzin	Picolinafen	
Bomoxynil	Fenpropimorph	Monolinuron	Pirimicarb	
Carbendazim	Fenthion	Nicosulfuron	Prometryn	
Chlorbenzol	Flufenacet	Nitrobenzol	Propiconazol	
Chloressigsäure	Flurtamone	Omethoat	Pyrazon (Chloridazon)	
Chlortoluron	Hexazinon	Parathion-ethyl (Parathion)	Selen	

\* nur Feststoff-UQN  
(\*) zus. Feststoff-UQN

Elemente/Schwermetalle    Pestizide    Industriechemikalien    andere Stoffe

## Bewertung des Gewässerzustandes

- Vergleich der gemessenen Konzentrationen/Gehalte mit stoffspezifischen Umweltqualitätsnormen (UQN)
  - OGewV: JD-UQN, ZHK-UQN, Biota-UQN und/oder Feststoff-UQN
    - **Chemischer Zustand** – Prioritäre Schadstoffe:
      - Unterteilung in „guter“ bzw. „nicht guter“ chemischer Zustand
    - **Ökologischer Zustand** – Flussgebietsspezifische Schadstoffe:
      - Unterstützende Qualitätskomponente (zusätzlich zu vier biologischen Hauptkomponenten) zur Bewertung des ökologischen Zustands/Potenzials



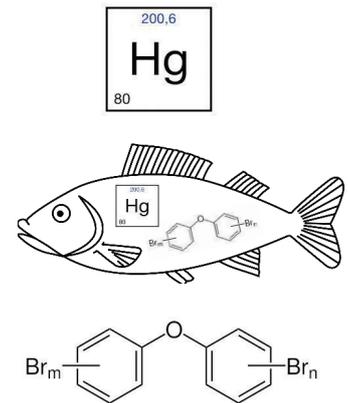
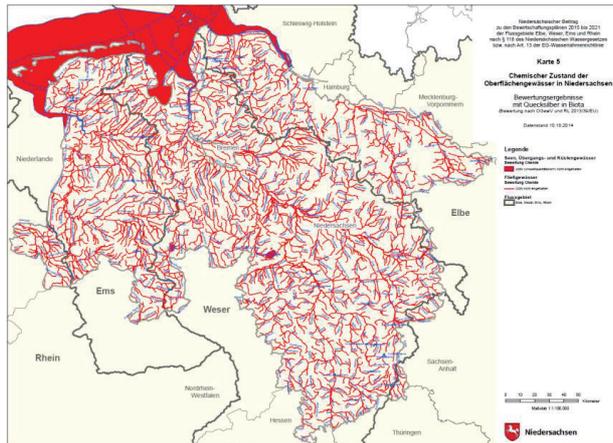
– „One out – all out“-Prinzip

- Chemischer Zustand bereits bei einer UQN-Überschreitung = „nicht gut“
- (ökologischer Zustand/Potenzial höchstens „mäßig“)

## Chemischer Gewässerzustand in Niedersachsen

- **Bewertungszeitraum 2010-2012 (nach OGeWV 2011)**
- **Vorläufige! Bewertung 2016-2018 (nach neuer OGeWV 2016)**
- !! **Eingeschränkte Vergleichbarkeit: neue Stoffe/UQN, bessere BG !!**
- UQN für Quecksilber und **PBDE** (in Biota) landesweit überschritten

- Auch bundesweit
- Sehr niedrige UQN
- Atmosphärische Deposition
- Chemischer Zustand aller Gewässer „**nicht gut**“!



NLWKN  
Hannover-Hildesheim

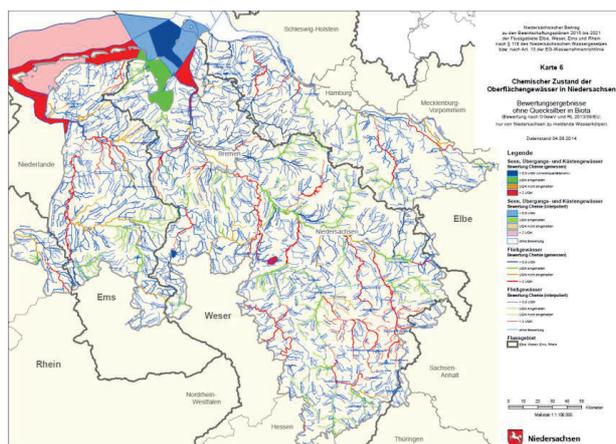
15

21. Oktober 2019

Mario Schaffer, Vorkommen ausgewählter Spurenstoffe in Niedersachsen

## Ohne Berücksichtigung von Quecksilber und BDE in Biota

- UQN-Überschreitungen: >50% bzw. 20% (**>40%**) der Messstellen bzgl. prioritärer bzw. flussgebietspezifischer Schadstoffe
- Überschreitungen meist durch ubiquitäre Stoffe
  - Tributylzinn (TBT), PAK und **Heptachlor/-epoxid (in Biota)**



NLWKN  
Hannover-Hildesheim

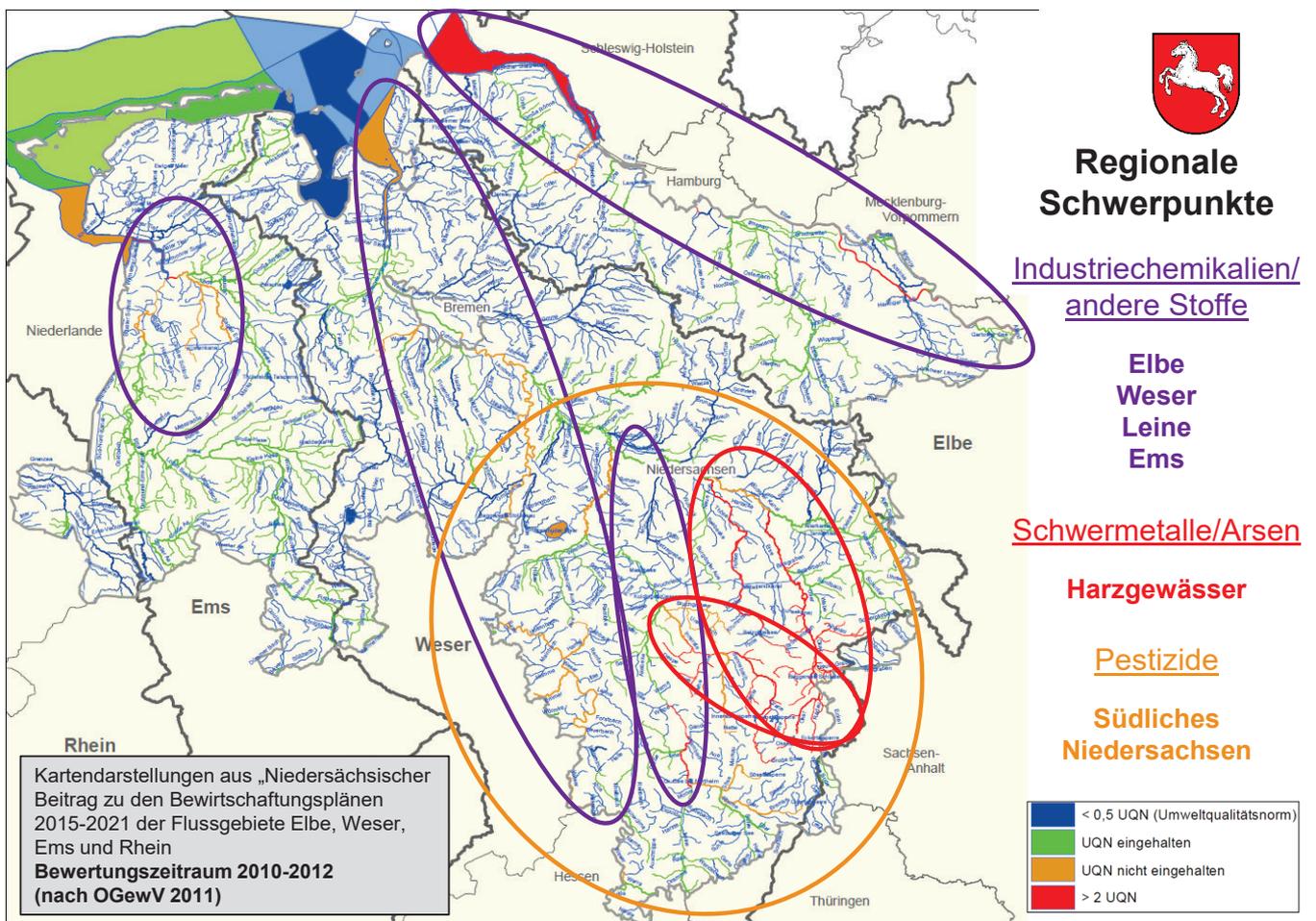
16

21. Oktober 2019

Mario Schaffer, Vorkommen ausgewählter Spurenstoffe in Niedersachsen

## Ohne Berücksichtigung der ubiquitären Stoffe

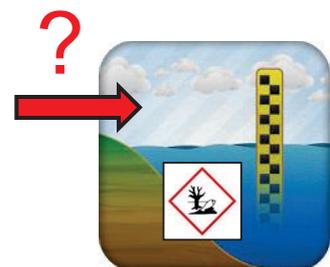
- Überschreitungen aber auch durch nicht-ubiquitäre Stoffe
  - Industriechemikalien/andere Stoffe:
    - HCB, PCB, Fluoranthen
  - **Schwermetalle/Elemente**
    - Cadmium, Zink, Kupfer, Arsen, (Silber)
  - **Pestizide**
    - Monolinuron, Diflufenican, Isoproturon, MCPA
    - Cypermethrin, Imidacloprid, Flufenacet, Nicosulfuron, Fenpropimorph
  - Landesweite Auffälligkeiten (neugeregelte Stoffe):
    - Imidacloprid JD-UQN = 2 ng/L
    - Cypermethrin JD-UQN = 0,08 ng/L! (<BG)



## Aktuelle Sonderuntersuchungen zum Vorkommen von Spurenstoffen

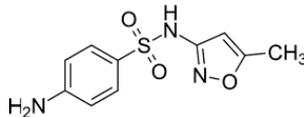
## Ziele der Sonderuntersuchungen

- Bestimmung der allgemeinen Belastungssituation neuer/bisher „ungeregelter“ Spurenstoffe (Relevanzabschätzung/Vorsorge)
- Identifizierung von Belastungsschwerpunkten und differenziertere Quellenzuordnung (Priorisierung)
- Rückschlüsse auf andere Stoffe/Gebiete mit ähnlichen Eigenschaften/Eintragsverhalten (Indikatorfunktion)
  - Anhaltspunkte für unbeobachtete Gebiete / nicht untersuchte Stoffe
  - Optimierung des Monitorings
- Aktuelle Beispiele
  - (1) (Human)arzneimittel
  - (2) Pflanzenschutzmittel
  - (3) Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe
  - (4) Trifluoracetat und Amidosulfonat

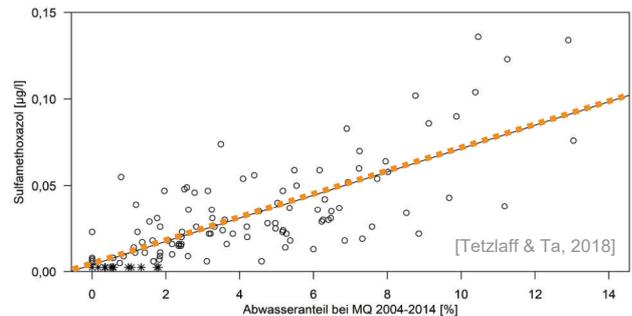


## Arzneimittel I

- Landesweites Monitoring (2010/11)
  - Flächendeckend positive Arzneimittelbefunde im Oberflächenwasser aller Flussgebiete (z.B. Diclofenac an 84% der Messstellen, 118/140)



[medi.de]



[Tetzlaff & Ta, 2018]

- Belastungsanalyse (2015-2018)
  - 30% der Fließgewässerabschnitte Niedersachsens in unterschiedlichem Ausmaß mit Abwässern belastet [Tetzlaff & Ta, 2018]
  - Positiver Zusammenhang zwischen Humanarzneimittelkonzentration und Anteils gereinigten Abwassers im Gewässer, z.B. **Sulfamethoxazol ( $R^2 = 0,57$ )**

## Arzneimittel II

- Orientierende Untersuchung von 48 Human- und Veterinärantibiotika (und zwei Metaboliten) in 2018

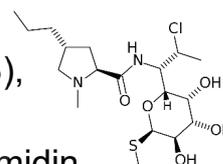
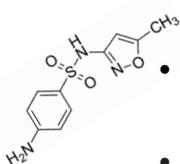
ukb universitäts  
klinikumbonn

- Antibiotikabefunde an 66% der beprobten (und abwasserbeeinflussten) Fließgewässer-überblicksmessstellen

- Sulfamethoxazol an allen (25) Messstellen und oftmals einziger Rückstand

- Clindamycin (14), Clarithromycin (3), vier weitere Stoffe (1)

- Zwei Messwerte  $>0,1 \mu\text{g/L}$  (Sulfadimidin, Amoxicillin), sonst  $<0,1 \mu\text{g/L}$



[gesundmagazin.eu / ndr.de]

- Keine Befunde im Steinhuder Meer und in der Nordsee

## Pflanzenschutzmittel I

1. Orientierende Untersuchungen auf alle zugelassenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe
  - Untersuchungszeitpunkt: >200 Wirkstoffe (und >40 Metaboliten)
  - Gewässer (2013) und Sedimente (2012 & 2015)
  - Höhere Belastung kleinerer Gewässer (geringere Verdünnung)
  
2. Detailuntersuchungen, z.B.
  - Schwerpunktgebiet Fuhse (n. Folie)
    - Ermittlung von Eintragsquellen zur Entwicklung von Maßnahmen
  - Sondergebiet Altes Land
    - gem. AltLandPflSchV



[shutterstock.com]

## Pflanzenschutzmittel II

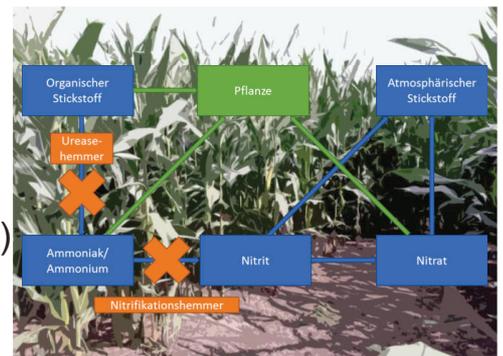
- Pflanzenschutzmitteluntersuchungen an der Fuhse
  - Ermittlungsmonitoring Fuhse (2011)
    - Hohe Belastung der Fuhse durch Pflanzenschutzmittel
  - Investigatives Einzugsgebietsmessprogramm (2017/2018)
    - Ermittlung von punktuellen und diffusen Eintragsquellen zur Entwicklung von Maßnahmen
    - Fokus Nebengewässer und Kläranlagen
    - ca. 100 PSM-Wirkstoffe, >50 Messstellen
    - Zusätzlich biologische Untersuchungen
- Vorläufiger Ergebnisvergleich
  - Geringfügige Verbesserung der Ökologie
  - Etwas niedrigere Konzentrationen, weiterhin einige UQN-Überschreitungen



[Girbig et al., 2013]

## Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren

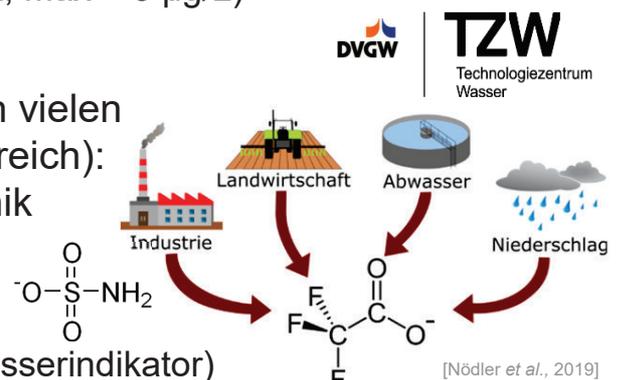
- Orientierende Untersuchungen in 2018 (>50 Messstellen)
  - Zunehmender Einsatz als „Düngemittelstabilisatoren“ (DüMV, DüV)
  - Bessere Pflanzenverfügbarkeit durch Hemmung der Enzymaktivität
    - Verringerung von Nitrat auswaschungen bzw. Ammoniakemissionen
  - 6 Wirkstoffe (4/2), zwei davon: Industriechemikalien bzw. potentieller Metabolit von Azolfungiziden (rM!)
- Nitrifikationshemmer
  - 1H-1,2,4-Triazol in >80% der Proben
  - Dicyandiamid in >60% der Proben
    - Mediane  $\approx 0,025-0,05 \mu\text{g/L}$  (Max.  $> 1 \mu\text{g/L}$ )
    - v.a. West-/Mittelniedersachsen (+ Elbe)
- Ureasehemmer
  - Keine Positivbefunde



[Schaffer & Schmid, 2019]

## Trifluoracetat und Amidosulfonat

- Sonderprojekt in 2018 (>50 Messstellen)
  - Trifluoracetat (TFA ► PFAS) ubiquitär im Wasserkreislauf vorhanden (auch Trinkwasser): Photoabbau von Kältemitteln, Industrie, biologischer Abbau von Pestiziden (und Arzneimitteln)
  - Trifluoracetat in 100% der Proben
    - Median  $\approx 0,9 \mu\text{g/L}$  (Min =  $0,16 \mu\text{g/L}$ , Max  $> 3 \mu\text{g/L}$ )
    - v.a. Elbe, Westniedersachsen
  - Amidosulfonat (AS, anorganisch) in vielen Gewässern nachweisbar (mg/L-Bereich): Entkalker/Reinigungsmittel, Galvanik
  - Amidosulfonat in >75% der Proben
    - Max  $> 0,5 \text{ mg/L}$
    - 1/3 der Proben  $> 50 \mu\text{g/L}$  (► Abwasserindikator)



[Nödler et al., 2019]

## Zusammenfassung / Fazit I

- Spurenstoffe ubiquitär im Wasserkreislauf vorhanden
  - (Größere) Fließgewässer fast immer anthropogen beeinflusst
  - Allgemeine Trenderaussagen meist nicht möglich (nur für Einzelstoffe), sehr variables Stoffspektrum (Verbot/Ersatz von Stoffen)
  - (Öko)toxikologische Risikobewertung für viele Stoffe nicht verfügbar
- WRRL-Schadstoffmonitoring
  - „nicht guter“ chem. Zustand aller Gewässer, v.a. ubiquitäre Stoffe
  - Regionale Unterschiede v.a. bei nicht-ubiquitären Stoffen (Pestizide)
  - WRRL-Bewertung allein bildet nicht komplette Belastungssituation ab
    - Nur bedingt geeignet, um spezifische Belastungen anzuzeigen (eingeschränktes Stoffspektrum, teilweise stark unterschiedliche UQN: z.B. JD-UQN Cypermethrin = 0,00008 µg/L / JD-UQN MCPA = 2 µg/L)
  - **Sonderuntersuchungen notwendige und wichtige Ergänzung!**

## Zusammenfassung / Fazit II

- Arzneimittel
  - Arzneimittelbefunde im Oberflächenwasser aller Flussgebiete
  - Direkter Zusammenhang zwischen Gewässerbelastung mit Humanarzneimitteln und Abwasseranteil (Indikatoren)
- Pflanzenschutzmittel
  - In vielen Gewässern nachweisbar, kleinere Gewässer oftmals höher belastet als größere (Verdünnungseffekte)
  - Anwendungsverbote häufig im Gewässer erkennbar
- Nitrifikationshemmer
  - Flächendeckende Befunde bei zwei Stoffen, Tendenz vmtl. steigend
- Trifluoracetat / Amidosulfonat
  - Befunde in allen / allen abwasserbeeinflussten Gewässerproben

## Berichte und Ergebnisse zum Download

Alle Berichte auf der NLWKN-Internetseite unter:

[www.nlwkn.niedersachsen.de](http://www.nlwkn.niedersachsen.de)

► Veröffentlichungen zum Thema Gewässergüte



The screenshot shows the website interface for 'Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz'. The header includes the NLWKN logo and the state logo of Niedersachsen. A navigation menu contains links for 'Aktuelles', 'Wasserwirtschaft', 'Hochwasser- und Küstenschutz', 'Naturschutz', 'Strahlenschutz', 'Wir über uns', and 'Service'. A breadcrumb trail reads: 'STARTSEITE > SERVICE > VERÖFFENTLICHUNGEN / WEBSHOP > SCHRIFTEN ZUM DOWNLOADEN > DOWNLOADS GEWÄSSERGÜTE'. The main content area is titled 'Veröffentlichungen zum Thema Gewässergüte' and contains a list of publications from 2019 and 2018. On the right, there is a sidebar for 'Artikel-Informationen' dated 13.09.2019, listing the contact person as Dr. Mario Schaffer and providing the address and contact details of the NLWKN Hannover-Hildesheim office. An 'E-Mail an Ansprechpartner/in' button is also visible.

21. Oktober 2019

Mario Schaffer, Vorkommen ausgewählter Spurenstoffe in Niedersachsen

NLWKN  
Hannover-Hildesheim

29

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

21. Oktober 2019

Mario Schaffer, Vorkommen ausgewählter Spurenstoffe in Niedersachsen

NLWKN  
Hannover-Hildesheim

30